19日本国特許庁(JP)

⑩ 特 許 出 願 公 閉

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-14222

Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)1月18日

C 08 J 3/12 C 08 F 2/22

MBL

8115-4F 7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

会発明の名称

凹部を有する偏平状エマルション粒子およびその製造法

②特 願 昭63-162591

Z

②出 願 昭63(1988)7月1日

仰発 明 者 星 野

太 東京都北区赤羽台 4 丁目 7 番 5 号

@発明者中野

誠 神奈川県茅ケ崎市南湖2丁目6番12号

⑩発 明 者 柳 原 壯⑪出 願 人 三井東圧化学株式会社

神奈川県茅ケ崎市円蔵600番地 9 - 408 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

明細菌

1. 発明の名称

凹部を有する偏平状エマルション粒子および その製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 偏平なピニル重合体のエマルション粒子であって、偏平面の少なくとも一方に凹部を有しており、その偏平面の直径0 が 0.1~5.0 μであり、かつ粒子の厚さd との比(0/d) が1.5 ~ 5.0の範囲にあることを特徴とする凹部を有する偏平状エマルション粒子。
- (2) ビニル単量体(a) を乳化重合して得られる重合体を種粒子とし、前記ピニル単量体(a) と同じまたは異なる組成のピニル単量体(b) を、20℃における水との界面張力が 48dyne/c。以上である非水溶性有機溶媒の存在下で乳化重合することを特徴とする請求項1記載のエマルション粒子の製造法
- (3) 単量体(a) と単量体(b) の重量比が、0.5 / 99.5~50/50である請求項2記数の製造法。

- (4) 非水溶性有機溶媒の量が種粒子と単量体(b)・の総量に対して1~50重量%であることを特徴とする請求項2記載の製造法。.
- 3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塗料、紙コーティング、情報記録紙等に用いられるコーティング剤の添加剤として有用な凹部を有する偏平状エマルション粒子および その製造法に関する。

〔従来の技術〕

近年、コーティング剤の添加剤として種々の粒子状高分子体が検討されている。もっとも一般的に使用されているものは、粒子径が 0.2~0.5 μの均一な密実型の乳化重合ポリスチレン粒子である。例えば特別昭59-59741には、アニオン性界面活性剤及び/又はノニオン性界面活性剤の存在下に不飽和カルポン酸及びビニル単量体を共重合をせ、粒子の90%以上が0.2~0.28μの共重合体エマルションを製造し、紙被履又は塗料等用途に使用する例が例示されている。

本方法による有限飼料では、十分な隠蔽性、白色度及び光沢が得られず、多量に用いなければ実 用上の利点が認められない。

近年、更に隠蔽性、白色度、及び光沢を向上させる目的から、上記の様な均一、忠実型から小孔を有する有機材料が提案されている(アメリカ特許第3152280 号)。即ち、芯物質として不飽和カルボン酸を少なくとも5 %共重合させたポリマーを形成するモノエチレン的不飽和さや単量体を少なくとも1 種類を添加し、乳化重合したエマルションを水性障発性塩基にて芯ポリマーを中和膨潤することによって微小空酸を形成する水性分散液の製造方法である。

本方法による有機餌料を燃料又は紙被採用組成物に用いた場合、均一、密実型の有機飼料よりは 競破性、白色度及び光沢が改良されるものの、使用方法により、小孔が損なわれるという欠点がある。小孔が損なわれる原因としては、使結による 破壊、壊料配合に用いられるある種の溶剤による 破壊、或いは加熱による破壊で、配合上、或いは

マルション粒子であって、偏平面の少なくとも一方に凹部を有しており、その偏平面の直径Dが0.1~5.0 μであり、かつ粒子の厚さd との比(ロ/d)が1.5~5.0の範囲にあることを特徴とする凹部を有する偏平状エマルション粒子、及びピニル単量体(a)を乳化重合して得られる重合体を種粒子とし、削記ピニル単量体(a)と同じまたは異なる組成のピニル単量体(b)を、20℃における水との界面張力が 48dyne/ca以上である非水溶性有機溶媒の存在下で乳化重合することを特徴とする請求項1記載のエマルション粒子の製造法である。

この様な形状を有するエマルション粒子は、先ずピニル単量体(a) を乳化取合して重合体エマルションを製造し、次いでこのエマルション0.5 ~50重量部を極粒子として、単量体(a) と同じ又は異なる組成のピニル単量体(b) 99.5~50重量部を、非水溶性有機溶剤と共に添加して乳化度合することにより得られる。

種粒子の製造に用いられるビニル単量体(a) と しては、例えばエチレン、αーメチルスチレン、 使用上、限定された形でしか使用できない。

一方、有機翻科としての偏平状粒子では、重合体を機械的に加熱圧縮することにより作製したポリエチレン偏平状粒子(粉体と工業、(9)、1986、p.33)等が従来知られているが、1 μ以上で大きさのばらついたものしか得られず、用途に見合った粒子を効率よく正確に製造することは困難である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記の様な従来技術の問題を解決するものであり、塗料、紙コーティング剤及び情報記録紙等に用いた場合、光沢、平滑性、隠蔽力、白色度等の物性を満足すると同時に、配合時、或いは使用時の限定が少なく、安定して使用できるエマルション粒子の提供を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、凹部を有する偏平状エマルション粒子が優れた有機顔料としての適正を有することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、偏平なビニル重合体のエ

ピニルトルエン等の芳香族ピニル化合物、(メタ) アクリル酸メチル、 (メタ) アクリル酸エチル 、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メク)アクリ ル殷エステル類、酢酸ピニル、プロピオン酸ピニ ル等のピニルエステル類、(メタ)アクリルニト リル等のピニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化 ピニリデン等のハロゲン化ビニル化合物等を使用 することができる。又、エマルションの安定性付 与等のために、上記単量体とともに (メタ) アク リル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カル ポン酸類、スチレンスルホン酸ナトリウム等の不 飽和スルホン酸塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ .) アクリレート、グリシジル(メタ) アクリレー ト等の(メタ)アクリル酸エステル類、もしくは (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等の官能性単量体を使用すること ができる。又、必要に応じて架橋性単量体を使用 することもできる。このような架橋性単量体とし ては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリ コールジ (メタ) アクリレート、トリメチロール

プロパントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に二つ以上有する単量体が挙げられる。 架橋性単量体は上記ピニル単量体に対して、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5 重量%以下使用することができる。

単贯体(a) は上記の各単量体をすべて含む概念 である。

これらのビニル単量体は l 種または 2 種以上使用できるが、 2 種以上用いるのが好ましい。

種粒子の製造に際し、重合の際に分子量調整剤として、t-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類を、単量体に対して0.05~5.0 重量%、より好ましくは0.4~3.0 重量%添加してもよい。

種粒子エマルションの製造は、適常の乳化重合法により行われる。用いられる界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフクレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシェ

対して、単量体(a) と同じ又は異なる組成の必要により架橋性単量体を含むビニル単量体(b) 99.5 ~50 重量部を引き続いて一括に、又は分割して、又は連続的に添加する。この際、有機溶剤は架橋性単量体を含むビニル単量体と混合して添加するか、の、或いは単独に一括して最初に添加するか、いずれかの方法が取られる。

このようにして単世体(a) 及び単置体(b) から成る凹部を有する偏平状エマルション粒子が得られるが、単量体(a) と単量体(b) の重量比は 0.5 /99.5~50/50の範囲で重合が行われる。上記以外の範囲では凹部を有する偏平状粒子が得られない。

ビニル単量体(b) としては、例えばスチレン、 αーメチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族 ビニル化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メ ク)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチ ル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニ ル、プロビオン酸ビニル等のビニルエステル類、 (メタ)アクリルニトリル等のビニルシアン化合 チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキサイド ープロピレンオキサイドプロック共成合体、ソルピタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤が単独に又は組合せて使用される。界面活性剤の使用量は特に限定されないが、通常、総単量体に対して0.1~10重量%程度である。

この様にして生成した種粒子0.5~50単量部に

物、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化 ビニル化合物等が用いられる。

また、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、スチレスルホン酸塩類、2-ヒドロナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類がリンカンのでは、メタ)アクリレート、グリリルアミドのでは、メタ)アクリルアミド等では、メタ)アクリルアミドででは、メタンカール(メタ)アクリルアミド等できた。 1 に 一世 日本を上記単量体と供用することをできた。 1 に 日本を上記単量が、より好ましくは10重量が以下、より好ましくは10重量が以下である。 1 に 日本を20重量が以上、耐水性が低下してしまう。

また必要に応じて架橋性単量体を使用することができる。かかる架橋性単量体は、上記単量体と 共重合可能な架橋性単量体、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレ ート、トリノチロールプロパントリノククリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に二つ以上有する単量体が挙げられる。この際、添加する上記ピニル単量体に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。架機性単量体を使用することにより、耐ブロッキング性、耐熱性、耐溶剤性等が改良されるが、20重量%以上使用すると、重合が円滑に進行せず、多量の凝集物が生成してしまう。

ビニル単量体(b) は上記各単量体をすべて含む 概念であり、その組合せは自由であるが、得られる重合体のガラス転移点温度は50 C以上が好ましく、より好ましくは70 C以上である。この様な意味から、スチレン、ノタクリル酸メチルを単独に 又は組合せて、用いることが好ましい。

また種粒子の製造のときと同様に、分子量調節剤として前述の連携移動剤を添加することもできる。

ここで、同時に添加される有機溶剤は、20℃に おける水との界面張力が 48dyne/ca以上である必

尚、粒子径が0.1 μ以下では十分な隠蔽性、白 色度、光沢が得られない。一方、5.0 μ以上の粒 子は安定性が低下し、製造が困難となる。

この様にして得られたエマルション粒子から有機溶剤が除去される過程で本発明の凹部を有する 傷平状エマルション粒子が生成する。有機溶剤は エマルションの乾燥過程で水と一緒に除去される が、水蒸気蒸留を行えば、エマルションの状態の まま容易に除去することもできる。

本発明の偏平な粒子が製造されるのは、後述する実施例及び比較例から、有機溶剤は粒子の内部 に局在しており、これが抜けることによるものと 推測される。

〔 実施 例 〕

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、部及び%は総て重量部及び重量%を示す。

実施例 1

撹拌機、温度計、退流コンデンサー付のセパラ ブルフラスコに水250 部、ラウリル硫酸ナトリウ 要があり、この点から、n-ベンタン、n-ヘキサン、n-ヘブクン、i-オクタン、n-オクタン、n-デカン、及び1-クロロデカン等の(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類の中から少なくとも 1 種選択される。添加する有機溶剤の水との界面張力が48dync/cn未満であると凹部を有する偏平状粒子にならず、球状粒子が生成しやすくなる。

以上の様にして選択された有機溶媒を植粒子と必要によって添加される架橋性単量体を含むビニル単量体(b) の総量に対して好ましくは 1~50重量%、より好ましくは5~20%を重合時に添加する。1 重量%未満添加した場合、球状粒子が生成し、一方、50重量%を超えると重合が進行しにくくなる。

この様にして得られた粒子の傷平面の直径D は 0.1 ~ 5.0 µ であり、且つ、粒子の厚さd との比 (D/d)がi.5 ~ 5.0 の範囲にある。D 及び(D/d) は、種粒子の粒子径及び単量体(b) の重量比によって決定される。例えば、単量体(b) を種粒子に対して多くすると、D 及び(D/d)が大きくなる。

エ0.1 部を仕込み、規律下に登業混換しながら70 で送昇温する。内温を70でに保ち、重合開始剤として過酸酸カリウム1.0 部、又、分子量調整剤としてレドデシルメルカブクン0.05部をを添加し、溶解後、スチレン10部、アクリル酸0.3 部の混合モノマーを仕込み、2 時間反応させる。反応終了後、引き続いて、予め水200 部、ラウリル硫酸ナトリウム1.5 部にスチレン270 部、メタクリル ひかり カム1.5 部にスチレン270 部、メタクリル酸ナルマルブチル30部、アクリル酸9.0 部、近半下に加えて作製しておいた単量体及び有機溶剤の混合乳化物を連続的に4 時間かけて添加し、反応を行う。添加終了後、更に3 時間の独成を行う

得られたエマルションは、不揮発分約40%、粘度40cps (BM型粘度計ローターNo.1、回転数60 rpm 、温度25℃)、pH 1.7であった。粒子は電子顕微鏡で測定したところ、第 I 図に示すように偏平面の直径 D が 0.5 μ、粒子厚さd が 0.2 μ、(0 / d) か2.5 の凹部を有する偏平状粒子であった。 実施例 2 ~ 7

特開平2-14222(5)

有機溶剤の種類及び量、 中量体(a) /甲母体(b) 成量比、モノマー組成を変化させて表 1 に示す 組成にて実施例 1 の方法で重合を行い、実施例 2 ~7 の凹部を有する偏平状エマルション粒子を得た。

比较例1

実施例 1 に示すビニル単量体組成と全く同一組成で重合を行って種粒子を作製し、引き続いて有機溶剤を全く混合していない以外は実施例 1 と全く同一組成の単量体乳化物を同一方法添加して重合を行った。

得られたエマルションは不揮発分約42%、粘度 10 cps、pH 1.8であった。粒子は実施例1に見られる様な凹部を有する偏平状のものではなく、平均粒子径0.4 μの球状粒子であった。

比較例2~3

実施例1において、添加する有機溶剤を20でに おける水との界面張力が約 35dyne/caであるトル エンとした他は全く同一組成で同一方法にて重合 を行った場合を比較例2、実施例1において比較 例1と同様に有機溶剤を添加しない状態で重合を 完結させ、その後有機溶剤を添加して70°C、2時間境件を続けた場合を比較例3として、表-1に 示す。

表-1

	原料				实施例					比較例			
_	7/11-1	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3 *		
海	ST MMA BMA	10.0	5.0	5.0	2.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	2.0		
段反	AAc DVB	0.3	0.2	0.2 0.03	0.5	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5		
応	Na LS i DM	0.1	0.05	0.05 0.03	0.01	0.2	0.1 0.05	0.05 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.01		
第二段反応	ST MMA AN	270.0	320.0	300.0	320.0	200.0 30.0	300.0	270.0 30.0	270.0	270.0	320.0		
	BMA AAc DVB NaLS	30.0 9.0 9.0 1.5	6.0 15.0 1.0	6.0 15.0 1.5	30.0 2.0 10.0 1.5	50.0	15.0 3.0 1.5	15.0	30.0 9.0 9.0 1.5	30.0 9.0 9.0	30.0 2.0 10.0 1.5		
	n-ヘプタン i-オクタン n-デカン トルエン	45.0	60.0	5.0 10.0	75.0	1.0	30.0	30.0 15.0		45.0	75.0		
不 仰発分 / 2 p H 粘度 /cps		40 1.7 40	40 1.6 37	43 1.7 21	41 1.7 30	40 1.8 62	41 1.6 38	40 1.7 35	42 1.8 15	40 1.7 18	41 1.7 10		
保平而直径0/ル 粒子厚さd / ル (0/d)		0.5 0.2 2.5	1.0 0.4 2.5	1.1 0.6 1.8	2.0 0.6 3.3	0.3 0.15 2.0	0.65 0.3 2.2	0.6 0.3 2.0					
粒子径 / μ									0.4	0.5	1.6		
粒子形状		偏平状	同左	同左	同左	同左	同左	同左	球状	同左	同左		

(略号) ST

; スチレン

MMA : メタクリル酸メチル AN : アクリロニトリル BMA : メタクリル酸ノルマルプチル

AAc; アクリル酸 DVB; ジビニルベンゼン tDM; いドデシルノルカプタン NaLS; ラウリル硫酸ナトリウム

* 頂合完結後、n-デカン75部を添加し 70°C、2 時間撹拌を続行。

応用例1 塗料用としての応用

実施例 1~7の凹部を有する偏平状粒子、並びに比較例 1~3の球状粒子を有機飼料としてルチル型二酸化チタンの一部に置き換えて塗料配合を行った。尚、その際、塗料用ビヒクルとして開脂固形分45%のアクリルエマルション、アルマテックスE-208 を用いた。塗料配合を表ー2に示す。

娶-2

25%タモール731 水溶液	12.2部
[ローム&ハース 製]	
エチレングリコール	40.0部
2-アミノ-2- メチルプロパノール	3.0部
ノブコDF-122NS .	0.8部
【サンノプコ 製】	•
ルチル型二酸化チクン	164.5部
作製エマルション (40%)	102.8部
アルマテックスE-208	676.0B
[三井東圧化学 製]	
ブチルセロソルブ/テキサノール	40.0部
(1/2)混合溶剤	
ヒドロキシエチルセルロース/ブ	12.4部
ロピレングリコール(1/10)混合液	•

PHC (固形分中のピグメント重量%) 40.0% 塗料粘度 70~80KU

塗料の調整は、水、タモール731、エチレングリコール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ノブコDP-122NS、ルチル型二酸化チタンを飼料分散機で十分分散した後、実施例又は比較例で作製したエマルション及びアルマテックス 8-208、ブチルセロソルブ/テキサノール、ヒドロキシエチルセルロース/プロピレングリコールを提伴下に添加し、ストマー枯度計で70~80KUとなる様に塗料を調整した。

得られた塗料をスレート板に乾燥膜厚が約40 μ となる様に塗布し、常温乾燥一週間後に性能評価 を行った。以下に各評価方法を示す。

光沢: 須賀試験機餬製光沢計にて60*

の角度にて測定。

隠蔽率: JIS N-5663に準じて測定。

日本テストパネル工業的製題 蔽力 試験紙を用いてアプリケーターで 乾燥膜厚が75 y となる様に 遠布し、常温乾燥一週間後45・/0・の反射率の比より計算し

t:.

耐水性: 25での水に2日間浸液した後の ふくれ、白化など異常の無いむ

のを○と判定。

常の無いものを〇と判定。

* 耐候性: ウェザーメーターにて500 時間

照射後のふくれ、白化、光沢低 下など異常が無いものを〇と判

Œ.

耐洗浄性: JIS K-5663に準じて測定。

2000回以上で塗膜剝和無し 〇

1000~2000回で塗膜到離無し△

密着性: グロスカット剝離にて密着性良

好なもの 〇

カット部が若干剝離するものム

評価結果を表 - 3 示す。

応用例2 紙コーティング用としての応用

特開平2-14222(7)

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 で得られたエマルションを紙コーティング用竣工剤の有機飼料、 又は有機順料として用いた場合の性能評価を行った。

配合並びに評価方法を以下に示す。

UM-90 BMC 製	90部
顔料又は風料	10部
アロン1-40	0.09部
【東亜合成化学工業 製】	
MS-4600 [日本食品工業]	3 AU
ポリラック755	1 2 SB
(三化妆成儿会 制)	

党工液の調整は、水に分散剤である固形分40%のアロンT-40を加え、カウレスミキサーにてカオリンクレーUH-90を十分に分散し、これに有機飼料として実施例1~7又は比較例1~4で作製したエマルションを添加する。比較の為、無機飼料として固形分62%の二酸化チタンベースト [大日

62%

白色度 JIS P-8123に単じて、ハンク

- 白色度計にて測定。

不透明度 . J(S P-8138に単じて測定。

ドライビック RI印刷試験機にて試験。

(10点満点法)

ウェットピック 同上

評価結果を表ー4に示す。

绘工液固形分

精化蝴製】、無機超科として固形分60%の軽質規酸カルシウムスラリーTP-222HS【奥多摩工薬網製】を用いた。パインダーとしてはリン酸エステル化繊粉NS-4600、固形分50%のポリラック755を加えて竣工液とした。

上記憶工液をアプリケーターにて乾燥塗布量が約14~15g/㎡になる様上質紙に塗布し、乾燥条件が120 ℃、20秒で乾燥したものをキャレンダーロールにてロール温度60℃、線圧70Kg/cm 、速度10 m/min.の条件にて二回通して塗工紙を得た、性能評価を行った。

カラー粘度 BM型粘度計にて測定(60rpm,

No.4ローター)。

白紙光沢 JIS P-8142に遠じて、75°に

おける反射率を測定。

印刷光沢 東洋インキ㈱製ニュープライ

ト 藍0.4cc を用いてRI印刷試 験機にて印刷。乾燥後JIS P-8142に準じて、75°反射率を

湖定.

表-3

応用例	エマルション粒子	二酸化チタン/エマル ション粒子 (W/W)	光沢	照成力 (%)	耐水性	耐アルカリ性	前候性	商抗先沙 性	忠都性
1-1 1-2 1-3 1-4 1-5 1-6 1-7	实施例! 実施例2 実施例3 实施例4 实施例5 实施例6 实施例7	80/120/14上上上上上上上上上	94 93 92 93 92 92 92	95 96 95 92 94 93	0000000	0000040	0000404	0000000	0000000
1 - 8 1 - 9 1 - 1 0 1 - 1 2	比較例 1 比較例 2 比較例 3	同 上 同 上 同 上 100/0	88 88 86 87	91 91 89 99	0000	0000	0000	0000	0000

表-4

応用例	卸料又は填料	カラー粘度(cps)	白紙光沢	印刷光沢	白色度	不透明度	ドライピック	ウェットピック
2-1 2-2 2-3 2-4 2-5 2-6 2-7	実施例 1 実施例 2 実施例 3 実施例 4 実施例 5 実施例 6 実施例 7	1440 1560 1580 1780 1470 1530 1610	80. 1 79. 8 79. 5 79. 2 80. 8 79. 7 80. 2	94.1 94.0 93.7 93.9 94.4 93.5 94.2	80. i 80. 3 80. 4 80. 6 79. 9 80. 2 80. 1	95.0 95.1 95.3 95.6 94.5 95.2 95.3	8 8 8 8 8	8 8 9 8 8
2 - 8 2 - 9 2 - 1 0 2 - 1 2 2 - 1 3	比較例 1 比較例 2 比較例 3 二酸化チクン 炭酸カルシウム	1310 1200 1150 1820 1220	78.5 76.7 75.4 71.3 69.8	89.8 90.2 89.9 88.7 88.3	79.4 78.8 79.3 81.9 77.5	94.2 94.1 93.9 97.1 93.9	7 8 8 8 8	9 8 8 9

(発明の効果)

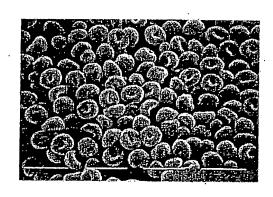
吊学 4.図面の辞組な説明

第1図は、実施例1の方法で得られた凹部を有する属平伏エマルション粒子の構造を表す走査型 電子顕微鏡写真である。

特許出願人

三井束圧化学株式会社

第 1 図



1 4